

"METHOD AND DEVICE FOR EVALUATING RESIN COATING LAYER

Publication number: JP2001021496 (A)

Publication date: 2001-01-26

Inventor(s): OKUDE SHINYA; NORO HISATO; SUZUKI TAKESHI

Applicant(s): NIPPON KOKAN KK

Classification:

- international: **B32B15/09; G01N21/65; B32B15/08; B32B15/08; G01N21/63;** (IPC1-7): B32B15/08; G01N21/65

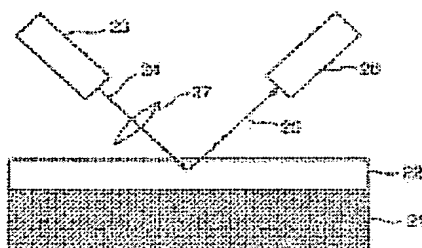
- European: B32B41/00; B32B37/20A4

Application number: JP19990189816 19990705

Priority number(s): JP19990189816 19990705

Abstract of JP 2001021496 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To evaluate the crystallinity of micro regions in a resin coating layer in a metal sheet coated with a resin containing PET (polyethylene terephthalate) by irradiating the surface of the resin layer with a laser beam and measuring its Raman spectrum. **SOLUTION:** A laser beam 24 oscillated from a laser oscillator 23 is made incident onto a resin film 22 laminated on a metal sheet 21, and scattered Raman scattering light 25 is dispersed at a spectroscope 26. Here, the half-value width of the peak caused by a C=O stretching vibration at which a Raman shift is in the vicinity of 1730 cm⁻¹ among the Raman spectrum obtained by irradiating the surface of the resin layer is measured. As the beam diameter of the laser beam for irradiation by this Raman spectrometry is variable by a lens 27, it is possible to evaluate the crystallinity of regions of necessary sizes.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-21496

(P2001-21496A)

(43) 公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコード* (参考)
G 0 1 N 21/65		C 0 1 N 21/65	2 G 0 4 3
// B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 Z 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-189816

(22) 出願日 平成11年7月5日 (1999.7.5)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 奥出 進也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 野呂 寿人

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 10009/272

弁理士 高野 茂

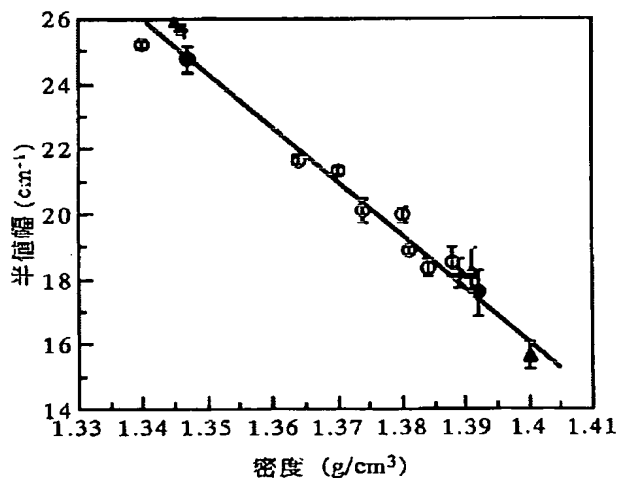
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆層の評価方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 PETを含む樹脂を被覆した金属板における樹脂被覆層の微小領域における結晶化度を評価できるようにする。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート (PET) を含む樹脂を被覆した金属板の樹脂被覆層を評価するにあたって、樹脂層表面にレーザー光を照射して、ラマンスペクトルを測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート（PET）を含む樹脂を被覆した金属板の樹脂被覆層を評価するにあたって、樹脂層表面にレーザー光を照射して、ラマンスペクトルを測定することを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【請求項2】 樹脂層表面にレーザー光を照射して得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍の $C=O$ 伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定することを特徴とする、請求項1記載の樹脂被覆層の評価方法。

【請求項3】 ラマンスペクトルの測定をオンラインで行なうことを特徴とする、請求項1または2記載の樹脂被覆層の評価方法。

【請求項4】 1組のラミネートロールを用いて帯状金属板に樹脂フィルムをラミネートするラミネート装置において、ラミネートした樹脂フィルムのラマンスペクトルを測定するラマン分光装置、及び、ラマン分光装置で測定したラマンスペクトルに基づいて前記樹脂フィルムの結晶化度を評価する結晶化度判定装置を備えることを特徴とする樹脂被覆層のオンライン評価装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板の樹脂被覆層の評価方法及び装置、より具体的には樹脂被覆層の結晶化度を評価する方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、飲料缶用ラミネート金属板として、加工性や伸びが優れていてかつバリヤー性に富む二軸配向性ポリエチレンテレフタレート（以下、PETという）フィルムを、金属板にラミネートした材料が提供されている。フィルムは金属板に熱融着されるため、ラミネート後のフィルムの結晶化度が低下する。結晶化度とフィルム密着性などの各種特性は密接に関係しており、結晶化度は樹脂被覆層の重要な評価項目になっている。

【0003】従来、結晶化度の指標としてB0値が用いられている。ラミネートフィルムの結晶化度を評価する方法として、特開平8-233754号公報などに開示されているように、X線回折法が用いられている。この方法は、X線回折強度の最も強い(100)面の強度をモニターする方法で、カウント値を結晶化度の指標に用いる。前記公報では、X線回折法をオンラインで用い、得られるカウント値を金属板の加熱条件やラミネートロール温度条件にフィードバックすることが記載されている。

【0004】樹脂フィルムを金属板に熱融着すると、金属板幅方向端部近傍と金属板中央部でフィルムの結晶化度が異なることがある。また、最近、板面内で結晶化度の分布が不均一なラミネート鋼板が提案されている（特開平7-195651号公報）。

【0005】X線回折法は、幅数 cm 以上の比較的広い範囲での結晶化度を評価することは可能であるが、それより狭い領域の結晶化度の評価が困難である。そのため、X線回折法では、金属板幅方向端部近傍の狭い領域または板面内の狭い領域の結晶化度の分布状態を評価することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点を鑑み、PETを含む樹脂を被覆した金属板における樹脂被覆層の微小領域における結晶化度を評価する方法及び装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために、鋭意検討した結果、ラマン分光法、すなわちレーザー光を樹脂被覆層に照射して、ラマンスペクトルを測定することにより、樹脂被覆層の微小領域の結晶化度を評価できることを見出した。以下に、本発明の構成を示す。

【0008】（1）ポリエチレンテレフタレート（PET）を含む樹脂を被覆した金属板の樹脂被覆層を評価するにあたって、樹脂層表面にレーザー光を照射して、ラマンスペクトルを測定することを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【0009】（2）前記（1）において、樹脂層表面にレーザー光を照射して得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍の $C=O$ 伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定することを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【0010】（3）前記（1）または（2）において、ラマンスペクトルの測定をオンラインで行なうことを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【0011】（4）1組のラミネートロールを用いて帯状金属板に樹脂フィルムをラミネートするラミネート装置において、ラミネートした樹脂フィルムのラマンスペクトルを測定するラマン分光装置、及び、ラマン分光装置で測定したラマンスペクトルに基づいて前記樹脂フィルムの結晶化度を評価する結晶化度判定装置を備えることを特徴とする樹脂被覆層のオンライン評価装置。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明者等が、密度の異なるPET樹脂にレーザー光を照射して得られたラマンスペクトルを調査したところ、図1に示すように、PET樹脂の密度が変化すると、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍の $C=O$ 伸縮振動に起因したピークの半値幅が大きく変化することが分かった。そこで、密度の異なるPET樹脂について、密度と前記ピークの半値幅の関係を詳しく調査したところ、図2に示すように、密度とピークの半値幅の間によい相関があり、半値幅とPET樹脂の密度が比例していることが明らかになった。

【0013】ところで、一般的に樹脂の密度と体積分率

結晶化度の間に式(1)の関係があることが公知である
(高分子の固体構造II(共立出版,1984),305)。

【0014】体積分率結晶化度(%) $=(\rho-\rho_a)/(\rho_c-\rho_a)\times 100$ …(1)但し、 ρ は密度の実測値、 ρ_c および ρ_a は、それぞれ完全結晶および完全非晶の密度である。

【0015】従って、予めPETを含む樹脂フィルムの結晶化度と密度、密度とラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅の関係を求めておくと、PETを含む樹脂を被覆した金属板について、樹脂被覆層断面にレーザー光を照射して得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定することによって、レーザー光を照射した部分の樹脂フィルムの結晶化度を知ることができる。

【0016】従来、結晶化度の指標としてB0値が用いられているので、PET樹脂について、B0値とラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅の相関関係を調査した。調査結果を図3に示す。B0値と半値幅の間に良い相関関係が認められるので、この相関関係を利用し、半値幅を測定し結晶化度の指標であるB0値を求めることが可能になる。

【0017】図4は、本発明で使用するラマン分光法の測定方法を示す構成図である。金属板21にラミネートされた樹脂フィルム22に対して、レーザー発振器23から発振されたレーザー光24を入射し、散乱されたラマン散乱光25を分光器26で分光する。

【0018】ラマン分光法で照射するレーザー光のビーム径はレンズ27により可変であり、必要なサイズの領域の結晶化度の評価が可能である。照射するレーザー光のビーム径を絞ることによって、樹脂被覆層の微小領域の結晶化度の評価が可能になる。

【0019】図5は、ラマン分光装置を備える帯状金属板のラミネート装置の概略構成図である。図5において、1は金属板加熱装置、2は金属板、3は樹脂フィルム、4はラミネートロール、5は冷却装置、6はラマン分光装置、7はラミネート金属板、8は結晶化度判定装置、9は制御装置である。

【0020】結晶化度判定装置8では、ラミネートした樹脂フィルム3にレーザー光を照射し、図3に示したラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅とB0値のに基づいて結晶化度を評価可能である。

【0021】図5の装置において、金属板2を加熱装置1で所定温度に加熱し、所定温度に加熱された1組のラミネートロール4で樹脂フィルム3を金属板2にラミネートし、冷却装置5で冷却し、冷却後のラミネート金属板7のフィルム面にラマン分光装置6でレーザー光を照射し、得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定し、測定した半値幅のデータを結晶化度判定装

置8に送る。結晶化度判定装置8では、送られてきた半値幅の測定値に基づいて結晶化度を演算して求める。

【0022】図5の装置を用いて、ライン速度および金属板加熱温度、ラミネートロール温度などの製造条件を変えずに、金属板(厚さ:0.185mm)にPET樹脂フィルム(厚さ:25 μm)をラミネートし、ラマン分光装置6で照射するレーザー光の直径を1 μm として、ラミネート後のフィルムの結晶化度の変動を調査した。調査結果を図6に示す。結果は、図3に示した相関曲線から求めたB0値で示している。連続的に測定を継続しても、非常に小さい変動($\sigma=2.1$)で、結晶化度をモニターできていることがわかる。この変動は従来法と同レベルであるが、より微小な領域を評価ができるという点で、本発明の方が優位であるといえることができる。

【0023】図5の装置では、結晶化度判定装置8で求めた結晶化度と予め設定されている結晶化度の基準値を比較し、その偏差に基づいて、制御装置9で、金属板加熱装置1、ラミネートロール4の温度制御を行なうことが可能に配設されている。結晶化度判定装置8で求めた結晶化度と予め設定されている結晶化度の基準値を比較し、その偏差がゼロになるように、制御装置9で、金属板加熱装置1、ラミネートロール4の温度制御を行なうと、結晶化度の変動を更に低減できる。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂被覆金属板の樹脂被覆層の微小領域における結晶化度の評価が可能になる。オンラインで本発明で樹脂被覆層を評価すると、従来困難であった微小領域の結晶化度の評価、例えば金属板幅方向端部近傍の極狭い領域の樹脂被覆層の評価が可能になるので、樹脂被覆金属板のより安定な製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】密度が異なるPETから得られたラマンスペクトルを示す図。

【図2】PETの密度と、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅の関係を示す図。

【図3】本発明により得られる半値幅と従来法により得られるB0値の関係を示す図。

【図4】本発明で使用するラマン分光法の測定方法を示す構成図。

【図5】ラマン分光装置を備える帯状金属板のラミネート装置の概略構成図。

【図6】本発明の実施例のラミネートフィルムの結晶化度の変動を示す図。

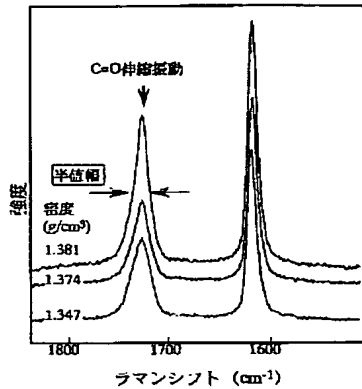
【符号の説明】

- 1 金属板加熱装置
- 2 金属板
- 3 樹脂フィルム
- 4 ラミネートロール
- 5 冷却装置

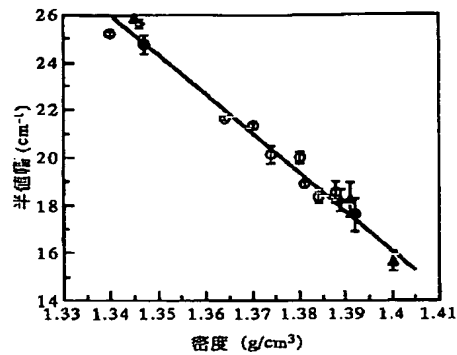
- 6 ラマン分光装置
7 ラミネート金属板
8 結晶化度判定装置
9 制御装置
21 金属板
22 樹脂フィルム

- 23 レーザー発振器
24 レーザー光
25 ラマン散乱光
26 分光器
27 レンズ

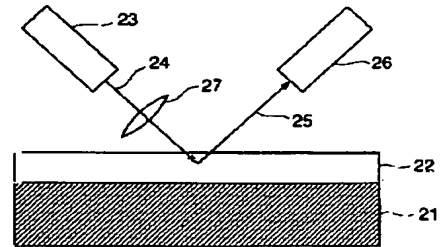
【図1】



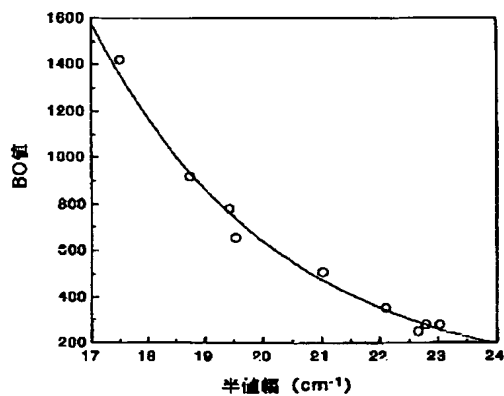
【図2】



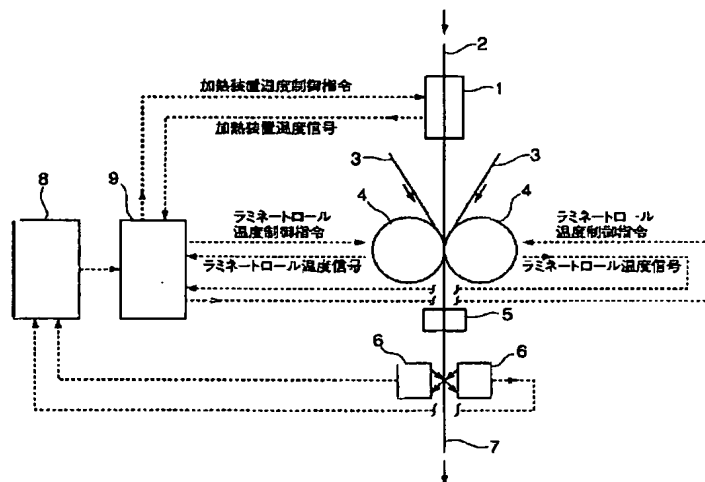
【図4】



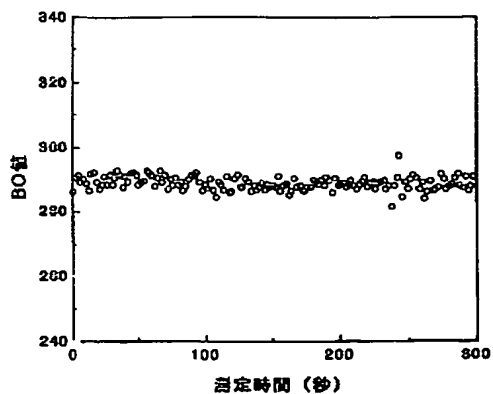
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 威
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 2G043 AA03 BA14 CA07 DA05 EA03
GA07 GB07 GB19 HA01 KA05
KA09
4F100 AB01A AK01B AK42B BA02
EA02A EA021 EH012 EH512
EJ192 EK09